

winnen, so wäre dadurch auch für dieses die Constitutionsfrage endgültig entschieden.

Die Einwirkung von Jod- oder Bromäthyl auf Phenylhydrazin ist nun allerdings eine so complexe Reaction, dass die Isolirung der zahlreichen Produkte grosse Schwierigkeiten bieten wird; immerhin aber glaube ich mich durch die vollständige Analogie dieser und jener Hydrazinverbindungen in ihren typischen Reactionen schon jetzt be-rechtigt, eine gleiche Constitution derselben einnehmen und für das Phenylhydrazin die Formel $C_6H_5-NH-NH_2$ aufstellen zu dürfen.

Wegen meiner Uebersiedelung nach München werden die aus meinem Laboratorium hervorgehenden Arbeiten von jetzt ab als

„Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München“

bezeichnet sein.

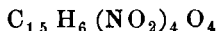
Adolf Baeyer.

474. C. Liebermann und F. Giesel: Ueber die Constitution der Chrysaminsäure und über das Chrysazin.

(1. Theil.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Durch den von dem Einen von uns und Fischer¹⁾ geführten Nachweis, dass die Chrysophansäure nicht $C_{14}H_8O_4$, sondern $C_{15}H_{10}O_4$ und ein Derivat des Methylantracens ist, war eine Revision der Chrysaminsäureformel nothwendig geworden, weil bekanntlich diese meist aus der Aloe dargestellte Säure von Warren de la Rue und Müller²⁾ auch durch Nitrirung der Chrysophansäure erhalten wurde. Wenn hierbei der Methylantracenenrest unversehrt bleibt, so müsste die Chrysaminsäure die Zusammensetzung $C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$ statt der ihr jetzt allgemein zugeschriebenen $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$ besitzen. Die allein vorliegenden Analysen der Chrysaminsäure aus Aloe machen nun zwar die letztere Formel wahrscheinlicher, schliessen jedoch die erstere keineswegs aus; und wenn das Aloïn, aus dem die Chrysaminsäure bei der Bereitung aus Aloe doch wohl zunächst entsteht, in der Zinkstaubreaction nicht Anthracen, sondern Methylantracenen liefert, wie Schmidt³⁾ neuerdings für das aus Barbados-Aloe dargestellte Aloïn behauptet, so würde sich auch die Formel



¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 1103.

²⁾ Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, S. 292.

³⁾ Diese Berichte VIII, S. 1277.

für Chrysamminsäure wohl erklären lassen. Aber obwohl wir durchaus nicht in Abrede stellen wollen, dass der dem Aloïn zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff Methylantracen sein kann, so scheint uns dies doch durch Schmidt's Versuche noch durchaus nicht erwiesen, da derselbe mit äusserst geringen Mengen Kohlenwasserstoff arbeitete und keins von dessen Derivaten analysirt hat.

Es ist aber auch sehr wohl denkbar, dass bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure sowohl auf Chrysophansäure, als auf andere Methylantracenderivate die Methylgruppe des Methylantracens durch Oxydation entfernt und so eine Verbindung von der Formel $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$ gebildet wird.

Endlich ist die Möglichkeit, dass entgegen den Angaben von Warren de la Rue und Müller die Chrysamminsäuren aus Chrysophansäure und aus Aloe doch nicht identisch, sondern möglicherweise isomer oder um CH_2 verschieden seien, nicht ausgeschlossen, zumal wenn man die gewöhnliche Aehnlichkeit derartiger Substanzen, die Kostbarkeit der zum Ausgangspunkt dienenden Chrysophansäure, sowie den Umstand berücksichtigt, dass zur Zeit der Ausführung jener Arbeit an eine Isomerie der Säuren nicht gedacht zu werden brauchte. Hierüber hätte eine neue vergleichende Untersuchung beider Säuren zu entscheiden.

Wir haben zunächst die Aufgabe zu lösen versucht, die Chrysamminsäure aus Aloe¹⁾ auf ihre nitrofreie Grundsubstanz durch Ersatz der Nitrogruppen durch Wasserstoff zurückzuführen. Ist die Chrysamminsäure Tetranitrochrysophansäure, so muss hierbei Chrysophansäure entstehen; erhält man aber eine andere Substanz, die durch blosses Nitrirung wieder in Chrysamminsäure zurückgeht, so ist diese die Grundlage der Chrysamminsäure.

Diese Versuche gestatten uns nun, nicht allein mit Sicherheit zu behaupten, dass die Chrysamminsäure aus Aloe kein Derivat der Chrysophansäure ist, sondern sie setzen uns auch in den Stand, ihre Abstammung vom Anthracen und das Bioxyanthrachinon, von welchem sie sich ableitet, kennen zu lehren.

Zur Erreichung unseres Zwecks beabsichtigten wir, zunächst die vier Nitrogruppen der Chrysamminsäure in Amidgruppen überzuführen. Wir waren erstaunt, mit den verschiedensten Reduktionsmitteln nicht über die blaue Substanz hinauszukommen, die Schunck als Hydrochrysammid von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_4O_6$ beschrieben und für die hiernach Gräbe und der Eine von uns die Formel $C_{14}H_2(NH_2)_3(NO_2) \cdot O_2 \cdot (OH)_2$ aufgestellt hatten.

¹⁾ Bei der voraussichtlich grösseren Anzahl Isomeren von Tetranitrobioxyanthrachinonen (s. a. d. Berichte VIII, S. 1487) wollen wir den Namen Chrysamminsäure nur für die aus Aloe entstehende Nitrosäure beibehalten.

Die Lösung des Hydrochrysamids wird zwar durch weitere Wasserstoffzufuhr fast entfärbt, aber nur um an der Luft sofort wieder in Hydrochrysamid überzugehen. Dies Verhalten kennzeichnet nur den Uebergang des Chinon- in den Hydrochinonzustand und hat mit der Reduction der letzten Nitrogruppe nichts zu thun.

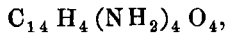
War dies Verhalten für die Annahme einer Nitrogruppe im Hydrochrysamid auffallend, so erwies der Umstand, dass die Behandlung dieser Substanz mit salpetriger Säure sofort eine N-freie Substanz ergab, die Unhaltbarkeit derselben. Entweder musste die Auffassung der Formel geändert werden, oder die ermittelte Zusammensetzung musste falsch sein.

Hydrochrysamid. Schunck's²⁾ Analysen des Hydrochrysamids haben sich in der That als unrichtig erwiesen. Wir haben die Substanz in ähnlicher Weise wie Schunck dargestellt. In schwach alkalische Natriumhydrosulfidlösung von 1,05 spec. Gewicht wurde soviel chrysamminsaures Kali als sich in der Kälte nach einiger Zeit löst, ca. 30 Gr. p. Lit., eingetragen. Die Reaction beginnt von selbst, wird aber durch kurzes Erhitzen bis zum Sieden unterstützt. Wenn Alles mit prachtvoll blauer Farbe gelöst ist, wird schnell filtrirt und langsamem Abkühlen überlassen, wobei das Ganze zu einer Masse prächtig kupferglänzender Nadeln gesteht. Diese wurden auf dem Filter zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure zur Entfernung hartnäckig anhaftender anorganischer Salze mehrere Tage lang ausgewaschen, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, welcher den mitgefällten Schwefel löste. Die Ausbeute betrug 72 pCt. der theoretischen. Weitere 10 pCt. etwa können noch aus der Mutterlauge gezogen werden.

Die Analysen ergaben:

	Liebermann u. Giesel.			Schunck.		Berechnet.	
						$C_{14}H_{12}N_4O_6$.	$C_{14}H_{12}N_4O_4$.
C	55.83	55.62	55.26	50.77	50.51	50.60	56.00
H	3.48	3.99	3.93	3.48	3.57	3.61	4.00
N	18.37	—	—	15.36	15.38	16.86	18.67.

Danach erhält das Hydrochrysamid die Formel



d. h. es sind sämtliche Nitrogruppen der Chrysamminsäure in Amidgruppen übergegangen, wodurch sich die oben angeführten Thatsachen erklären. Uebrigens lassen unsere Analysen die Annahme einer Formel mit 2 H weniger zu, so dass zwei Amid- und zwei Imidgruppen angenommen werden müssten. Hierüber werden spätere Versuche entscheiden. Den Grund der Differenz von Schunck's und unseren

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 65, S. 343.

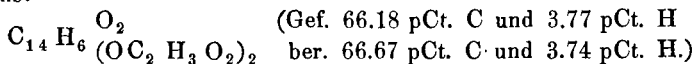
Analysen vermögen wir nicht anzugeben, wir haben offenbar beiderseits mit der gleichen Substanz bei etwas verschiedener Reinigungsmethode gearbeitet. Hydrochrysammid löst sich in conc. Schwefelsäure unverändert auf und kann daraus mit Wasser wieder gefällt werden. Setzt man von Letzterem nur wenig hinzu, so geseht das Ganze zu einem Brei langer, gelber Nadeln des schwefelsauren Salzes. Leider kann es nicht analysirt werden, da jede zum Auswaschen verwendbare Flüssigkeit ihm die Schwefelsäure entzieht und es in blaues Hydrochrysammid zurückführt.

Zur Eliminirung der Amidgruppen wurde die schwefelsaure Lösung des Hydrochrysammid bis zur breiartigen Consistenz mit Wasser versetzt und unter Abkühlung mit Schnee ein Strom salpetriger Säure so lange hindurchgeleitet, bis der Brei sich verflüchtigt, kirschroth wird und salpetrige Dämpfe unabsorbirt entweichen. Die Masse wird darauf in sehr gut gekühlten abs. Alkohol unter Umrühren eingetragen und der sich abscheidende braunrothe Niederschlag der Diazoverbindung schnell abfiltrirt. Derselbe wird nun mit Alkohol auf 60° bis zur beginnenden N- und Aldehydentwicklung erwärmt und nach vollendeter Reaction einige Zeit gekocht. Man filtrirt alsdann von einer nicht unbedeutenden Menge in Alkohol unlöslicher, stickstoffhaltiger und bisher nicht untersuchter Substanz ab und fällt das alkoholische Filtrat mit Wasser. Die neue Verbindung fällt hierbei in gelbbraunen Flocken aus.

Von dieser Substanz kann auch aus der ursprünglichen alkoholischen Mutterlauge noch ein Theil gewonnen werden.

Chryszazin. Die Substanz wird zuerst in Aether aufgenommen, dann aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt. Hierbei schießt sie in rothbraunen, stark glänzenden Nadeln, aus Alkohol auch in goldgelben Blättchen an. Beide Formen gehören derselben Substanz an und können vollständig in einander übergeführt werden. Der Schmelzpunkt liegt für beide bei 191°. Die Substanz ist stickstofffrei, sie löst sich in Alkalien mit gelb-rother Farbe, Kalk und Barytwasser geben rothe Niederschläge. In den Lösungen der kohlen-sauren Alkalien und in Ammoniak ist sie nur spurenweis und allmählig löslich. Auf Kattun gedruckte Beizen werden nicht angefärbt. Beim Erhitzen mit Zinkstaub giebt sie reichlich (ca. 30 pCt.) Anthracen. Die Zusammensetzung ist die eines Bioxyanthrachinons $C_{14}H_8O_4$ (gef. 69.35 und 69.31 pCt. C, 3.56 und 3.54 pCt. H, ber. 70.00 und 3.33 pCt. H). Wir schlagen für diese Verbindung, um an ihre Abstammung und ihre Zusammensetzung zu erinnern, den Namen Chryszazin vor. Die Chryszaminsäure ist alsdenn als Tetranitro-, das Hydrochrysammid als Tetramido- (resp. Diamidoimido-) Chryszazin zu bezeichnen.

Acetylchryszazin. Zur weiteren Erkenntniss der Substanz haben wir durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170° ihre Acetylverbindung dargestellt. Sie erscheint aus Alkohol in benzoessäureähnlichen, gelblichen Blättchen, ist sublimirbar und schmilzt bei 226 bis 230°. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung des Biacetylchryszazins:



Begreiflicher Weise haben wir grosse Sorgfalt darauf verwendet, zu constatiren, ob das Produkt der Zinkstaubreaction auf Chryszazin Anthracen oder Methylanthracen sei. Die Versuche wurden mehrmals wiederholt. Wir erhielten bei der Oxydation mit Chromsäure immer sofort Anthrachinon von der charakteristischen Krystall- und Sublimationsform und dem Schmelzpunkt 278°. Nur eine verhältnissmässig äusserst kleine Menge war in Ammoniak löslich und deutete auf eine Spur Anthrachinoncarbonsäure hin. Wir vermuthen, dass Letzteres von der Anwendung noch nicht absolut gereinigten Chryszazins in der Zinkstaubreaction herrührt. Es ergibt sich hieraus mit Sicherheit, dass der dem Chryszazin zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff Anthracen ist.

Von den nach der gegenwärtigen Auffassung des Anthrachinons möglichen 9 isomeren Bioxyanthrachinonen sind bereits 6 bekannt, von denen übrigens möglicherweise das Purpuroxanthin mit der bisher ungenügend beschriebenen Frangulinsäure zusammenfällt. Das Chryszazin ist mit keiner der gleichzusammengesetzten identisch und bildet also das 7. Isomere. Die prägnantesten Unterscheidungsmerkmale des Chryszazins sind kurz folgende: Nichtfärben der Beizen (Unterschied von Alizarin), Unlöslichkeit des Ba- und Ca-Salzes (Unterschied von Anthraflavon, Frangulinsäure, Anthraflavinsäure und Purpuroxanthin), gelbrothe Farbe der alkalischen Lösung (Unterschied von Chinizarin), die ebensowenig wie die ätherische im Spectralapparat scharfe Absorptionsstreifen zeigt (Unterschied von Chinizarin)¹⁾.

Schwerer ist sie von der Chryszophansäure, die ebenfalls hier berücksichtigt werden musste, zu unterscheiden. Hierzu dient die grosse Krystallisationsfähigkeit und die Krystallform (Nadeln) des Chryszazins.

Ein sehr geeignetes Unterscheidungsmerkmal bieten bei den Oxyanthrachinonen häufig die gut krystallisirten Acetylverbindungen durch ihre scharfen Schmelzpunkte dar. Zur Vervollständigung der folgenden Tabelle haben wir aus einer Probe uns freundlichst von Hrn. Baeyer überlassenen Chinizarins die Acetylverbindung, die in gelben Säulchen krystallisirt, hergestellt.

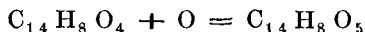
¹⁾ Schunck hat in der vorliegenden Nummer dies. Ber. eine neue Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ beschrieben, die bei directem Vergleich einer von Schunck selbst herrührenden Probe sich ebenfalls verschieden vom Chryszazin erwies.

Schmelzpunkte der Acetylverbindungen der
Bioxyanthrachinone.

Acetylalizarin	160 ⁰
Acetylfrangulinsäure	184 ⁰
Acetyl-xanthopurpurin	184 ⁰
Acetylchinizarin	200 ⁰
Acetylanthraflavinsäure	228 ⁰
Acetylanthraflavon	(nicht angegeben)
Acetylchryszin	227—230 ⁰ .

Bezüglich der Stellung der Hydroxyle im Chryszin ergibt die Nichtidentität desselben mit Alizarin, Chinizarin und Purpuroxanthin, dass sich in jedem Benzolkern des Anthrachinons ein Hydroxyl befinden muss. Wir hielten es darum, und weil man aus der Aloe auf verschiedenen Wegen Paracumarsäure und Paraoxybenzoesäure erhalten hat, für wahrscheinlich, dass Chryszin das Condensationsprodukt der Paraoxybenzoesäure in derselben Weise sein möchte, wie Anthraflavon das der Oxybenzoesäure. Auf eine entsprechende Synthese des Chryszins aus Paracumar- und Paraoxybenzoesäure gerichtete Versuche haben jedoch bisher zu keiner fassbaren Substanz geführt.

Oxychryszin. Wegen dieser Stellung der Hydroxyle steht das Chryszin in naher Beziehung zum Oxyanthrachinon. Wir haben daher versucht, ob Chryszin in ähnlicher Weise oxydirt werden könne, wie jenes, das bekanntlich durch Schmelzen mit Kali unter Aufnahme eines Atom Sauerstoff in Alizarin übergeht. Beim Erhitzen mit Kali geht die rothe Chryszinlösung in eine kornblumenblaue Masse vom prachtvollsten Metallglanz über. Die Lösung in Wasser erscheint nun blauviolett, fast wie die des Alizarins. Säuren fällen den neuen Farbstoff als braune Flocken, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Substanz hat die Zusammensetzung eines Trioxyanthrachinons $C_{14} H_8 O_5$ (berechnet 65.63 pCt. C und 3.13 pCt. H, gefunden 66.03 pCt. C und 3.72 pCt. H) und ist nach der Gleichung



entstanden. Wir bezeichnen sie demgemäss als Oxychryszin. Ob dasselbe etwa mit dem Isopurpurin identisch ist, haben wir noch nicht sicher feststellen können, es wird indess aus seiner Lösung in kohlen-saurem Natron durch Schütteln mit Thonerde grossentheils gefällt. Beizen färbt es sehr intensiv mit zwischen Alizarin und Purpurin liegenden lebhaften Farben an.

Tetra-nitrochryszin. Für die eingangs gestellte Frage war es wünschenswerth, das Nitrirungsprodukt des Chryszins auf seine Identität mit Chryszaminsäure zu untersuchen. Wir haben dasselbe durch mehrstündiges Erwärmen des Chryszins mit rauchender Salpetersäure, woraus es in gelben, flächenreichen aber kleinen, glänzenden

Krystallen erhalten wird, dargestellt, und so wie seine Salze, letztere bisher meist nur qualitativ, untersucht. Die Säure hat die Zusammensetzung der Chrysamminsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$, das Kalisalz die Formel $C_{14}H_2(NO_2)_4K_2O_4$ des chrysamminsäuren (gef. 15.5 pCt. K, ber. 15.7 pCt.). Die Salze, sowie auch das entsprechende Hydrochrysammid krystallisiren prachtvoll und lassen auf vollkommene Identität mit der Chrysamminsäure schliessen, was durch weitere quantitative Bestimmungen festgestellt werden wird.

Dagegen ist das Nitrirungsprodukt der Chrysophansäure zwar der Chrysamminsäure sehr ähnlich, aber wahrscheinlich nicht mit dieser identisch. Das Kalisalz krystallisirt in voluminösen Nadeln, die wir aber niemals von dem charakteristischen Metallglanz des chrysamminsäuren erhalten konnten, auch ist es viel löslicher und durch kaltes Wasser auf dem Filter vollkommen fortwaschbar. Das Kalksalz krystallisirt in Nadeln, ist aber gleichfalls viel löslicher als das chrysamminsäure. Doch können wir hier unsere Versuche noch nicht als beendet ansehen, weil bei verschiedener Behandlung mit Salpetersäure vielleicht verschiedene Substanzen entstehen. Die Zusammensetzung unserer Säure stimmt nahezu auf Tetranitrochrysophansäure.

Da der oben beschriebene Abbau der Chrysamminsäure auch den Weg zur Erkenntniss des Nitroprodukts der Chrysophansäure angiebt, so haben wir auch in dieser Richtung Versuche begonnen. Die Reduction ergiebt bei dieser Substanz ein blaues, dem Hydrochrysammid sehr ähnliches Produkt, das aber bisher nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Bei der Diazotirung und weiteren Behandlung erhielten wir hier eine Substanz, welche sowohl dem Chryszin als der Chrysophansäure sehr ähnlich ist, der Identificirung aber bisher sehr grosse Schwierigkeiten dadurch entgegenstellt, dass sie nicht krystallisirt erhalten wird.

Wir setzen diese Untersuchung fort und beabsichtigen auch andere Derivate der Chrysamminsäure, sowie die Aloetinsäure in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Berlin, Org. Laboratorium der Gewerbeakademie.

475. C. Liebermann: Ueber Orcein.

(Eingegangen am 16. December.)

Gelegentlich einer anderweitigen Untersuchung habe ich früher¹⁾ mitgetheilt, dass das aus Orcein entstehende Orcein nicht die von Ger-

¹⁾ Diese Berichte VII, 247.